

25X1

**Page Denied**

## ÖSSZEFÜGGÉS NÉHÁNY FÉLVEZETŐ OXID KATALITIKUS ÉS ELEKTROMOS TULAJDONSÁGAI KÖZÖTT

SZABÓ ZOLTÁN lev. tag, SOLYMOSI FRIGYES és BATTÁ ISTVÁN<sup>o</sup>  
(Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete)

### I. Bevezetés

#### 1. A kontakt katalízis mechanizmusának problémája

A heterogén katalízisek gyakorlati szempontból legfontosabb típusának, a gáz-szilárd kontakt reakcióknak mechanizmusát hosszú ideig homály fedte. Bár ezen a területen — jelentőségének megfelelően — igen kiterjedt kutatás folyt és — mint a világ kémiai ipara mutatja — az eredményeket a gyakorlatba át is ültették, mégis a vizsgálatokat a legjobb konverziót biztosító, a nagy és állandó aktivitású, a folyamatot a kívánt irányba terelő katalizátorok kiválasztását csak az „optimumkeresés” módszere jellemezte. A katalizátorok összetételének változása, előlétele, vagy öregedése, megmérgezése folytán előállt hatásokat csak észlelték, de ezeknek az okát nem ismerték.

Ami elméleti jellegű kutatás ezen a téren volt, már kezdetben rámutatott az adszorpció döntő lépésére, sőt a katalizátor fizikai és kémiai sajátságaiban rejlő finomabb különbségekre is, mint a felület, a porozitás és az aktív centrumok jelentősége, mégis a kémiai reakciók mechanizmusát az adszorpció törvényének alkalmazása csak formálisan értelmezte. A LANGMUIR—HINSHELWOOD-elmélet alapján leírhatók voltak a kinetikai sajátságok, a reakciók rendűsége és ennek változása, de az elmélet, éppen általános és formális jellege folytán, semmit sem mondott a ténylegesen lezajló kémiai folyamatok lényegéről és így nem nyújtott lehetőséget a katalizált reakciók irányíthatóságára sem. Ezen a téren ugyan biztató kezdetnek volt tekinthető a BALANDIN-féle geometriai szemlélet, amelynek alapján a szelektivitás már bizonyos mértékben értelmezhető volt, de még mindig nem tudtunk úgyszólván semmit a kontakton lejátszódó kémiai reakcióról, vagy más szóval kifejezve, a vegyérték elektronok vándorlásáról.

Ha a kémiai reakciót, mint a vegyérték elektronok vándorlását fogjuk fel, akkor nyilvánvaló, hogy a kontakt folyamatok értelmezése is csak akkor lehetséges, ha a katalizátorok megítélésénél, szerepük felderítésénél, ezeknek elektronos szerkezetét vesszük alapul. Erre csak a harmincas évek közepe óta nyílt lehetőség. Elsősorban FRENKEL, SCHOTTKY, majd később különösen WAGNER munkássága alapján sikerült megérteni a kontakt folyamatok lényegét.

SZABÓ ZOLTÁN, SOLYMOSI FRIGYES és BATTÁ ISTVÁN: FÉLVEZETŐ OXIDOK

képet kapnunk. Eszerint a kontakt anyagok sem ideális kristályok, hanem több-kevesebb hiba fordul elő rácsukban. A hibahelyek egyúttal változó, a szigorú sztöchiometriának megfelelőtől eltérő elektronkoncentrációkat jelentenek. A kontakt reakció a kontakt anyag és a szubsztrátum elektronjainak kölcsönhatása folytán jön létre. A szilárd katalizátorokban uralkodó elektroneloszlásról az elektromos vezetőképesség, a Hall-effektus, magnetokémiai mérések stb. nyújtanak felvilágosítást. A katalízises folyamatok ilyen alapon való vizsgálata SCHWAB, GARNER, HAUFFE, PARAVANO nevéhez fűződik, hogy csak a legkiemelkedőbb kutatókat említsük. Elsősorban SCHWABnak [1] sikerült összefüggést találnia a fémkatalizátorok elektronkoncentrációja és a katalitikus hatásosság között. Az előbbieket változása az aktiválási energiák bizonyos módosulását hozza magával. A mai modern vizsgálatokban már lehetségessé vált az elektronkoncentráció folyamatos és rendszeresen változtatása és így ez a katalitikus aktivitás szabályozását tette lehetővé.

## 2. Félvezetők mint katalizátorok

Az oxidkatalizátorok a szilárd testeknek a „félvezetők” csoportjába tartoznak, amelyeknek specifikus vezetőképessége tehát a  $10-10^{-12}$  Ohm  $\text{cm}^{-1}$  határok közé esik. A félvezetők vezetőképessége e határok között, a kémiai összetétel analitikailag legtöbbször ki sem mutatható módosulással, igen nagy mértékben, gyakran több nagyságrenddel változhat. Másik nevezetes tulajdonsága ezeknek az anyagoknak a vezetőképesség pozitív hőmérsékleti koeficiense. A vezetőképességet a vezetést képviselő részecskék, a legtöbb esetben az elektronok száma és mozgékonyasága határozza meg. A szilárd anyagoknál a hőmérséklet hatása ezekre ellentétes, amennyiben a hőmérséklet emelkedésével az elektronok száma nő, mozgékonyaságuk pedig a rácsponatok rezgése következtében csökken. A félvezetők esetében az elektronok számának növekedése a hőmérséklettel nagyobb mértékű, mint mozgékonyaságuk csökkenése. Ez a tulajdonság egyúttal a félvezetők definíciójául is szolgálhat.

A félvezetők — vezetési mechanizmusuk alapján — három csoportba sorolhatók. 1. Az elektron- vagy *n*-vezető félvezetőknél a fémion felesleg, vagy oxidoknál az oxigénhiány következtében előállt elektronfelesleg képviseli a vezetést. 2. A defektelektron- vagy *p*-vezetők csoportjában a vezetést az elektronok eltávoztása folytán keletkezett lyukak, másnéven a defekt-elektronok vándorlása okozza, ami az oxidoknál legtöbbször a fölös oxigéntartalom következtében jön létre. 3. A sajátvezetők esetében az elektron és defektelektron vezetés egyaránt fennáll.

A félvezetők sajátosságainak és reakcióinak leírására a kémiában egyébként használatos jelölések nem elegendők és így a következőkben mi is a SCHOTTKY által ajánlott szimbolikát fogjuk alkalmazni, melynek legfontosabb

SZABÓ ZOLTÁN, SOLYMOSI FRIGYES és BATTÁ ISTVÁN: FÉLVEZETŐ OXIDOK

jelölései a következők: az elem, vagy hibatípus jele mellé jobboldalon fent írt kis dőlt kereszt ( $\times$ ) jelenti a semleges atomot, az ugyanide írt pont vagy pozitív jel, ill. vonás vagy negatív jel pedig a megfelelő pozitív, ill. negatív töltést. Ez utóbbi jelzések száma egyúttal a töltések számát is megadja. A vezetősávban lévő elektron jelzése egy körrel körülvett negatív jel  $\ominus$ , míg a defektelektroné egy körrel körülvett pozitív jel  $\oplus$ . A helyettesítés által létrejött hibahely jelzése sötét kör, a rácsközi (intersticiális) hibahely világos kör, a rácspontban levő hiányt, a lyukat világos négyszöggel jelöljük. A behelyettesített atomfajtát a jelzések elé, azt a rácsot pedig, amibe a helyettesítés történt, a jelek után írjuk.

Az  $n$ -típusú félvezető rácsába alacsonyabb vegyértékű ion beépítése csökkenti, nagyobb vegyértékű ion beépítése pedig növeli az elektronkoncentrációt. A  $p$ -típusú félvezetőknél a beépítés hatása fordított, a defektelektron koncentrációja növekszik a kisebb vegyértékű ion beépítésekor és csökken a nagyobb vegyértékű hatására.

A mi vizsgálataink célja, melyeket szegedi intézetünkben mintegy négy évvel ezelőtt kezdtünk el, az iparban ugyancsak kiterjedten alkalmazott oxid-típusú katalizátorok egy csoportjának, elsősorban a különböző összetételű spinellek katalitikus aktivitásának tanulmányozása. Vizsgálatainkban már egyáltalában nem az „optimumkeresés” szempontja vezetett bennünket, hanem rendszeres kísérletek során igyekeztünk a katalitikus aktivitás és az elektromos tulajdonságok között fennálló összefüggések megállapításához eljutni. Ezzel kapcsolatban részletesen tanulmányoztuk a katalitikus aktivitás változását a spinell képződésének folyamata alatt is, tekintettel arra, hogy ezen a téren a HÜTTIG-féle vizsgálatok nem terjednek ki a problémakör teljes felderítésére, másrészt utóbbi időben bizonyos ellenvetések hangzottak el a HÜTTIG-féle értelmezésekkel szemben.

A spinellek vizsgálatát, a rajtuk mért aktivitások és vezetőképességek értelmezését nagyon megkönnyíti, ha ismerjük az egyes összetevő oxidok sajátságait, ezért vizsgálataink első stádiumában a spinelleket alkotó néhány fémoxid tulajdonságait tanulmányoztuk.

Mind az egyszerű oxidok, mind a spinellek aktivitásának vizsgálatára alkalmas modellreakciónak bizonyult a hangyasav bomlása. Ez a folyamat, mint ismeretes, a következő két egyenlet szerint játszódik le:



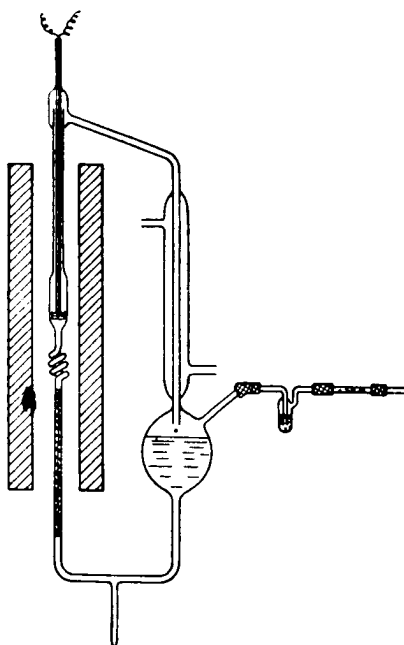
Kísérleteink során lehetőség nyílt — a mérési és elemzési eljárás alkalmas megválasztásával — annak vizsgálatára is, hogy a félvezető oxidokban az elektron, ill. defektelektron koncentráció változása hogyan befolyásolja a dehidrogénezési, ill. dehidratálási reakciók sebességét, más szóval a katalizátor szelektivitását.

Bizonyos félvezető oxidok a reakció alatt több-kevesebb kémiai változást szenvednek. Az elektromos mérések segítségével sikerült ezeket a változásokat nyomon követni és kimutatni azt, hogy az eredeti és a megváltozott fázisok kölcsönhatása — ami más szóval mint hordozó hatás fogható fel — miképpen érvényesül a katalizátor aktivitásában (l. alább a Ni-NiO rendszer vizsgálatát).

## II. Kísérleti rész

### 1. A kísérleti berendezés

A hangyasav bomlássebességének mérésére a SCHWAB által az ötvözetek katalitikus aktivitásának vizsgálatára kidolgozott kísérleti módszert használtuk fel. Az eredeti SCHWAB-reaktor [1], amely az 1. ábrán látható, köráramban mozgatja a hangyasavat, a reakció gázalakú termékei egy vizes mosón és az áramlásmérőn keresztül távoznak el. A reakció nem nagyon érzékeny a szubsztrátum koncentrációváltozásaival szemben — a kontakt reakció teljes fedettségű típusával van dolgunk —, ezért közel egyenletes hangyasav elpárologtatás



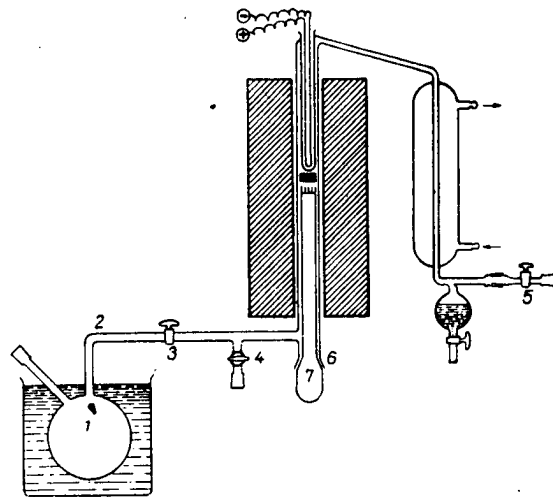
1. ábra  
SCHWAB-reaktor

esetén az áramlásmérőn leolvasható nyomáskülönbség közvetlenül a reaktorcsőben beállított hőmérsékletéhez tartozó reakciósebességet adja.

Ezt az eredeti SCHWAB-reaktort már a tájékozódó kísérleteink alapján módosítanunk kellett. A félvezető oxidok ugyanis a hangyasav bomlását nemcsak az első, hanem a második reakció szerint is katalizálják, aminek eredményeképpen a keletkező víz zárt körforgalom esetén a szubsztrátum hangyasavat állandóan hígítaná. Másrészt a gyakorlat azt is mutatta, hogy a reaktoron néhány szerkezeti módosítás keresztülvitelével a katalizátorok be- és kivitele, továbbá különböző irányú kondicionálása kényelmesen és tisztán megvalósítható. E célból a 2. ábrán látható készüléket alakítottuk ki. Ennek főbb jellemzőségei a következők:

a hangyasav elpárolgató részt (1) állandó hőmérsékleten tartott kalciumkloridos fürdőbe helyeztük. Innen a reaktortérbe vezető kapillárist (2) elektromosan fűtöttük. A (3) csap segítségével elértük, hogy a készüléket a hangyasav eltávolítása nélkül leszívhattuk, a (4) csapon keresztül pedig különböző gázokat vezethettünk be a katalizátor előkezelése céljából. Az (5) csap segítségével készülékünket a vákuumszivattyúra kapcsolhattuk rá.

A katalizátor gyors be- és kivételét a készülék alsó részén a (6) csiszolattal csatlakozó üvegrúd (7) tette lehetővé. Ezzel a megoldással elhagyhattuk a SCHWAB-féle eredeti reaktor felső részén lévő csiszolatot, amely számos hiba forrása lehetett. A felfelé áramló hő miatt



2. ábra

Általunk módosított SCHWAB-reaktor

ugyanis a csiszolatok zsírozása nemcsak tömítetlenséghez vezetett, hanem a kísérletek tisztaságát is veszélyeztette.

Méréseinknél 107,5 °C forráspontú 77,5%-os hangyasav azeotrópot alkalmaztunk, amelyet előzőleg többszörös desztillálással tisztítottunk és analitikailag is ellenőriztünk.

## 2. A katalizátorok előállítása

A félvezető oxidok előállításához általában az illető ion nitrátjából indultunk ki, amit — a katalizátortól függően — karbonáttá vagy oxaláttá, ill. hidroxiddá alakítottunk és megfelelő hőmérsékletre hevítve bontottunk el oxiddá. A kismennyiségű ionok, az adalékok beépítését rendszerint úgy végeztük, hogy a félvezető oxidot az ion megfelelő mennyiségű nitrátos oldatában szuszpendáltuk, bepárolgattuk, 110°-on szárítottuk és az előírt hőmérsékleteken izzítva, a nitrátot elbontottuk. A kész oxidokat kb. 2 mm vastagságú, 5–6 mm átmérőjű tablettává préseltük és meghatározott hőmérsékleteken (500, 800 és 1000 °C) szilárdulás kemencében kiégettük.

## 3. A reakciósebesség mérése

A reakciósebesség mérését mi is, éppúgy, mint az eredeti SCHWAB-reaktornál, a gázalakú reakciótermékek mennyiségének meghatározására vezettük vissza. A gázok összetételét úgy ellenőriztük, hogy az első áramlásmérő után tömény lúgos mosót kapcsoltunk, és a maradékgáz mennyiségét egy második áramlásmérőben újból mértük. Abban az esetben, ha a hangyasav bomlása csak az (1) reakció szerint játszódik le, második mérésre és korrekciók alkalmazására nincs szükség. Az első differenciálmánométeren leolvasott nyomáskülönbség logaritmusát  $1/T$ -függvényében ábrázolva közvetlenül az aktiválási energiák értékét adja. Akkor sem áll fenn különösebb probléma, ha mindkét reakció játszódik és a két reakció

viszonya a mért hőmérséklettartományban azonos, más szóval, amikor az aktiválási energiák mértéke mindkét reakciónál megegyezik. A különböző oxidokon a hangyasav bomlása általában az (1) és (2) reakciók különböző arányú kombinációja és mint a kísérletek bizonyították, az egyes folyamatok hőmérsékletfüggése csak a legritkább esetekben azonos. Mivel a képződött gázok viszkozitása különböző, a széndioxid mennyiségét nem számíthatjuk ki egyszerűen a két áramlásmérőn mért gázsebesség különbségéből. Ez ugyan nem jelentene különösebb nehézséget, ha a gázkeverékek viszkozitása a gázkeverék összetételével arányosan változna. Sajnos, ez az arányosság nem áll fenn. A hidrogén, ill. a szénmonoxid mennyiségének meghatározását ezért úgy hajtottuk végre, hogy az irodalomban található összetétel-viszkozitásgörbéről szerkesztett kalibrációs görbékkel, a két áramlásmérőben mért sebesség viszonyának ismeretében állapítottuk meg a gázkeverék százalékos szénmonoxid tartalmát. Ez utóbbi adat segítségével egyszerűen kiszámítható a hidrogén mennyisége, vagyis a dehidrogénezési, ill. dehidratálási reakció sebessége is.

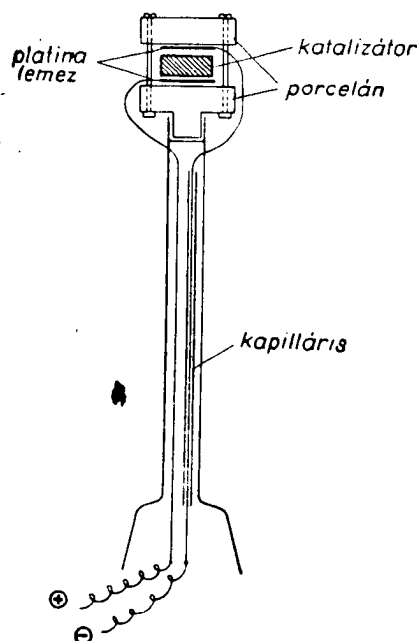
Ezt a mérési eljárást, amely az irodalomban található kalibrációs görbéken alapul, egy másik, független módon is ellenőriztük. A széndioxid eltávolítása után kapott gázkeveréket átengedtük az áramlásmérőn és az ehhez csatlakozó gázbürettában az elegy térfogatát meghatároztuk. Mivel az áramlásmérőt előzőleg oxigénnel kalibráltuk, ismerjük a nívókülönbségeknek megfelelő  $V_{O_2}$  ml/perc értékeket. Gázbüretta segítségével meghatározott  $V_{H_2+CO}$  ml/perc értékek birtokában a

$$V_{O_2} \cdot \eta_{O_2} = \eta_{(H_2+CO)} V_{(H_2+CO)}$$

összefüggés alapján kiszámítottuk az  $\eta_{CO+H_2}$  értékeket és a szénmonoxid-hidrogén kalibrációs görbékkel leolvastuk az ennek megfelelő szénmonoxid százalékot.

#### 4. A vezetőképesség mérése

A vezetőképességi méréseket először úgy végeztük, hogy a 6–7 mm hosszúságú tabletták két véglapját egy-egy Pt-lemezzel befedve, szigetelő rudak közé helyeztük és a megbízható érintkezés biztosítása céljából a rudakat 5 kg súllyal összenyomtuk. A tablettát



3. ábra

Vezetőképesség mérésére szolgáló berendezés

elektromos fűtésű kemencével vettük körül, amelynek hőmérsékletét Pt-PtRh termoelemmel mértük. Ezzel a berendezéssel a katalizátor vezetőképességét és ennek hőmérsékletfüggését azonban csak levegőn, tehát nem a kísérlet körülményei között, határozhattuk meg. Ismeretes azonban, hogy a félvezetők elektromos tulajdonságait a különböző gázok nagymértékben befolyásolják. Ezért a végleges vezetőképességi méréseket magában a módosított reaktorban, a kémiai reakció lezajlása közben végeztük el. A módosítás mindössze abban állt, hogy a katalizátor bevitelére szolgáló üvegrudat vastagabb üvegcsővel helyettesítettük és a katalizátort, mint a 3. ábrán látható, Pt-elektrodokkal ellátva porcelán szigetelők közé szorítottuk be csavarok segítségével. Az egyik szigetelő testecske megfelelő kiképzésével a mintát az üvegcsőbe helyeztük. Az áramvezetésre szolgáló Pt-huzalokat az üvegcsővön keresztül vezetjük ki. Ezzel a berendezéssel a katalizátor elektromos vezetőképességének változása könnyen követhető a legkülönbözőbb kísérleti körülmények között is.

### 5. A kísérleti eredmények összefoglalása

Megvizsgáltuk a hangyasav katalitikus bomlását cinkoxid, titándioxid, nikkeloxid és krómoxid katalizátorokon, valamint magnéziumoxid-krómoxid-, továbbá zinkoxid-krómoxid-spinell rendszereken. Megfigyeltük a stacionárius reakciósebesség kialakulását, tehát a katalizátor aktivitásának időbeni változását. A folyamat alatt változtattuk a katalizátor hőmérsékletét és a stacionárius állapot beállása után a reakció sebességét az áramlásmérőn, vagy mérőkön leolvastuk. Ezekből az adatokból grafikusán megállapítottuk a szóban forgó folyamat aktiválási energiáját. (4., 5. ábra.) A méréseket emelkedő és csökkenő hőmérsékletek mellett elvégezve, az adatok gyakorlatilag összeestek, amint ez pl. a 4. ábra alján feltüntetett függvényeknél látható. Közben, rendszerint egyidejűleg, mértük a katalizátor minta elektromos ellenállását is.

A katalizált reakció mechanizmusának, sőt továbbmenően kémizmusának felderítése céljából az egyes katalizátorokhoz különböző adalékanyagokat keverve, elvégeztük a méréseket az ilyen adalékolt katalizátorokon is. Mérési eredményeinket a 4. és 5. ábrák felső részén, valamint a 6., 7. és 8. ábrán tüntettük fel.

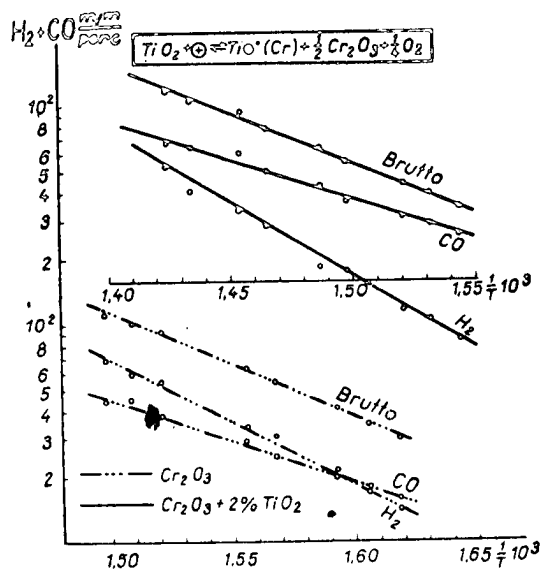
A *p*-vezető krómoxidon, ahol a beépített nagyobb vegyértékű ion ( $Ti^{4+}$ ) hatására a defektelektronok száma csökken, a titándioxid mennyiségének növelésével a reakció aktiválási energiája is emelkedik.

Hasonló eredményeket kaptunk a *p*-vezető nikkeloxidon is. Ebben az esetben a felületi redukció miatt csak a kezdeti sebességet mérhettük. A hangyasav bomlássebessége, mint az a 7. ábrán látható, a lítiumoxid beépítésével növekedett, a krómoxid hatására pedig csökkent.

Néhány mérést végeztünk az *n*-vezető cinkoxid katalizátoron is. Az elektronszám növelésekor (vasoxid adalékolásával) az aktiválási energia értéke emelkedett, az elektronszám csökkentésekor (lítiumoxid beépítésével) pedig csökkent.

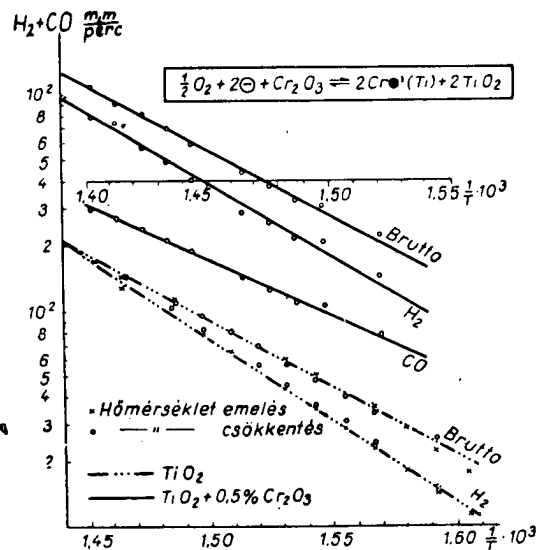
Hasonló értelemben változik az aktiválási energia az *n*-vezető titándioxid katalizátoron is. Mint a 8. ábrából látható, a beépített alacsonyabb vegyértékű ion, jelen esetben a krómoxid, mennyiségének növelésével az aktiválási energia értéke csökken.





4. ábra

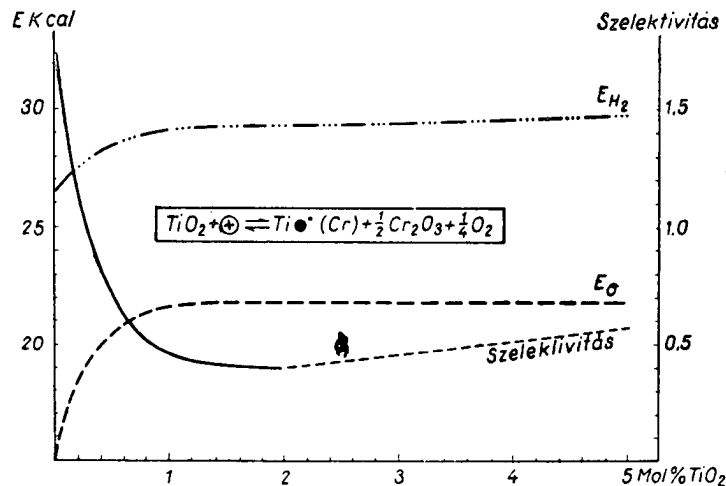
A reakciósebesség függése a hőmérséklettől  $TiO_2$  és  $TiO_2 + 0,5\% Cr_2O_3$  katalizátoron  
 A hangyasav bomlása során egy perc alatt képződött szénmonoxid + hidrogén  
 mennyiségét adjuk meg mm-ben kifejezve, tehát  $(CO + H_2)$  mm/perc, ahol 1 mm = 1,6 cm<sup>3</sup> gáz



5. ábra

A reakciósebesség függése a hőmérséklettől  $Cr_2O_3$  és  $Cr_2O_3 + 2\% TiO_2$  katalizátoron  
 Az ordinátán hangyasav bomlása során 1 perc alatt képződött szénmonoxid + hidrogén mennyi-  
 ségét adjuk meg mm-ben kifejezve, tehát  $(CO + H_2)$  mm/perc, ahol 1 mm = 1,6 cm<sup>3</sup> gáz

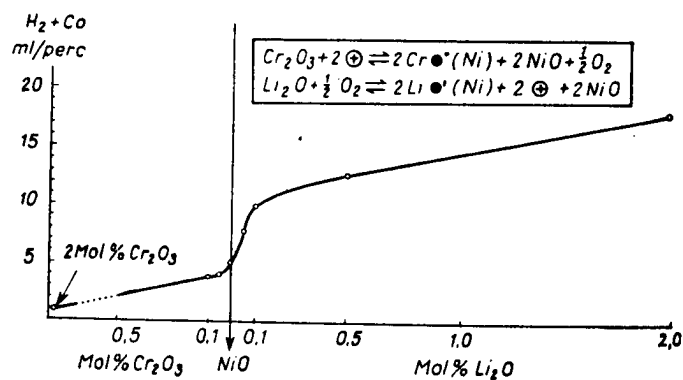
A katalizátorok hatásosságának változása a fentebb említett félvezető oxidokon legtöbbször egyértelműen észlelhető volt. Előfordultak azonban olyan esetek is, amikor az adalékanyag hatása nem érvényesült ilyen egyszerűen



6. ábra

A dehidrogénezési reakció és a vezetőképesség aktiválási energiája  $Cr_2O_3$  katalizátoron a  $TiO_2$  tartalom függvényében  
Szelektivitási tényező a dehidrogénezési és dehidratálási reakciók sebességeinek viszonya, vagyis

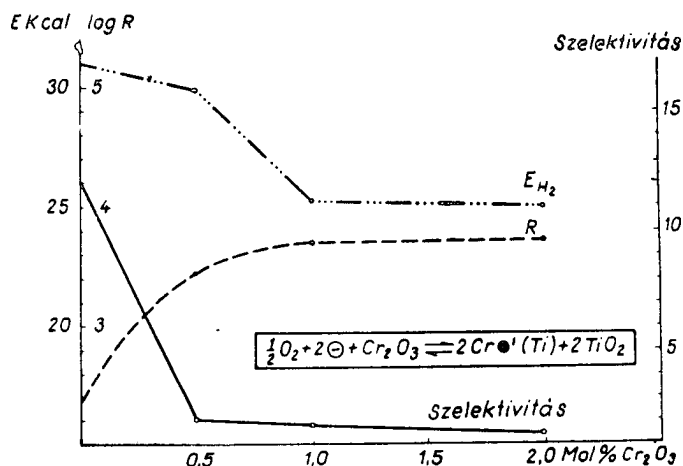
$$\text{szelektivitási tényező} = \frac{v_{H_2}}{v_{CO}}$$



7. ábra

$NiO$  katalizátor kezdeti aktivitása a  $Li_2O$ , ill. a  $Cr_2O_3$  tartalom függvényében

a félvezetők általános elméletének törvényszerűségei szerint, mert az aktivitás változása nem halad egyértelműen együtt az összetétel variálásával. Így azt tapasztaltuk, hogy néhány katalizátornál a levegőn megállapított elektromos vezetőképesség és ennek változása idegen ionok hatására lényegesen módosul



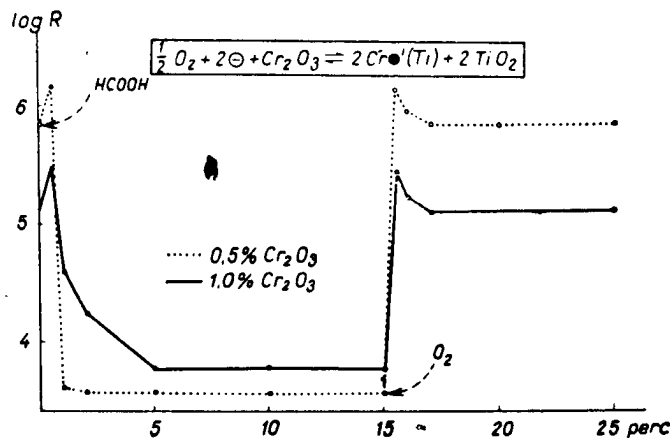
8. ábra

A dehidrogénezési reakció aktiválási energiája, a vezetőképesség és a szelektivitás a  $\text{TiO}_2$  katalizátoron a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tartalom függvényében  
 Szelektivitási tényező a dehidrogénezési és dehidratálási reakciók sebességeinek viszonya, vagyis

$$\text{szelektivitási tényező} = \frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{CO}}}$$

redukáló gázok, ill. gőzök jelenlétében. Különösen szembeötlő volt ez a titán-dioxid-krómoxid rendszernél, ahol a krómoxid beépülése a titándioxidba, az elméletileg várt hatással ellentétben, levegőn a vezetőképesség növekedését eredményezte.

Ezzel szemben a krómoxid beépítése titándioxidba redukáló atmoszférában — a félvezető elméletnek megfelelően — csökkentette a titándioxid vezetőképességét, amint azt az ilyen körülmények között végzett vezető-



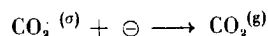
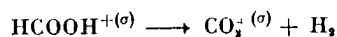
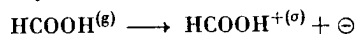
9. ábra

A  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tartalmú  $\text{TiO}_2$  katalizátor vezetőképességének változása hangyasav, ill. oxigén hatására

képességi mérések világosan bizonyítják. Ez látható a 9. ábrán feltüntetett ellenállásgörbékből. Ekkor a hangyasav hatására a katalizátor felületén kisebb-nagyobb kémiai változás jön létre, amely a vezetés típusában is cserét idéz elő.

Ezekre a rendellenességekre azonban ez alkalommal részletesen nem óhajtunk kitérni, hanem csak annak a következtetésnek a levonására szorítkozunk, amely a szabályosan lefutó kísérletekből megállapítható és ez a következőképpen foglalható össze: *a hangyasav dehidrogénezési reakciója számára az n-vezető oxidokon az alacsony elektronkoncentráció, a p-vezető oxidokon pedig a nagy defektelektron sűrűség a kedvezőbb.* Ebből megállapítható, hogy *a hangyasav dehidrogéneződése a vizsgált félvezető oxidokon olyan folyamat, amelynek sebességmeghatározó lépése donátor reakció, amikor tehát a szubsztátum hangyasavból elektronok csúsznak át a katalizátorra.*

Ez az elektronvándorlás a kemisorpció folyamata, tehát az alábbi három elemi folyamat közül az első:



A defektelektron sűrűség nagy jelentőségét támasztják alá a nikkelloxidon végzett további kísérleteink is.

Az előzőekben már említettük, hogy a nikkelloxid katalizátor aktivitása a felületi redukció következtében gyorsan növekszik. Megfigyeltük azonban, hogy bizonyos idő után a katalizátor aktivitása már állandósul és ez — vezetőképességi méréseink szerint — egy vékony felületi fémréteg képződésével magyarázható. Az így kialakult katalizátoron a hangyasav-bomlás aktiválási energiája  $8,5 \pm 0,5$  kcal-nak adódik. Az aktiválási energia ugyan nagymértékben változik a nikkelloxid előéletével, de az azonos körülmények között előállított katalizátornál jól reprodukálható.

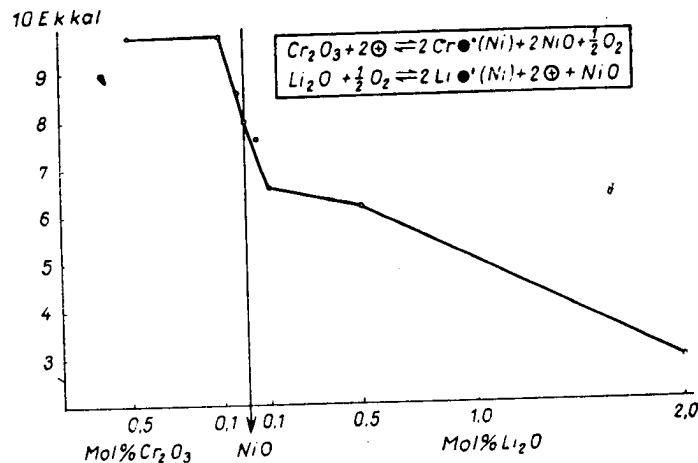
A hangyasav bomlását különbözőképpen előállított és előkezelt fémnikkelen már rendkívül részletesen tanulmányozták, de a fenténél mindig jóval nagyobb értéket, általában 15—25 kcal-t találtak.

Az aktiválási energia ilyen nagymértékű csökkenését úgy értelmezhetjük, hogy a változatlan nikkelloxid, mint hordozó, jó defektvezető tulajdonsága következtében a hangyasav elektronjának a katalizátorra való átcsúszását jelentősen megkönnyíti.

Elképzelésünk helyességét bizonyítja, ha a hordozó defektelektron koncentrációjának megnövelésével további aktiválási energiacsökkenést kapunk. Vizsgálataink ezt a felfogásunkat, mint a 10. ábrán látható, teljes mértékben igazolják, mivel litiumoxid beépítésével az aktiválási energia tovább csökken, krómoxid hatására pedig kismértékben növekszik.

— //

A félvezető oxidokon a dehidratálási reakció aktiválási energiája nem változott ilyen egyértelműen az elektron koncentrációk módosulásával. A titándioxid katalizátoron az  $n$ -vezető jelleg csökkenése tolja el a folyamatot a dehidratálási reakciók felé. Ezt mutatja a 8. ábrán a szelektivitási görbe menete. Viszont a  $p$ -vezető krómoxidnál a defektelektronok számának csökke-



10. ábra

A hangyasav bomlás aktiválási energiája Ni katalizátoron, a NiO, mint hordozó, Li<sub>2</sub>O-, ill. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmának függvényében

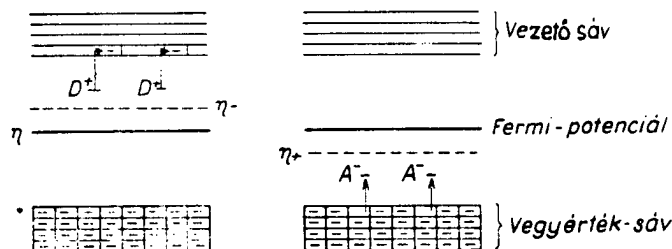
nése eredményezi a dehidratálási reakció sebességének megnövekedését (6. ábra). Mindebből az látszik, hogy mind a  $p$ -, mind az  $n$ -vezető oxidok esetében a katalizátor vezetőképességének csökkenése a dehidrogénezési reakciók mértékének háttérbe szorulását jelenti és ennek eredményeképpen a dehidratálási reakció válik uralkodóvá. A dehidratálási reakció mechanizmusáról, mivel itt az aktiválási energiák nem mutatnak olyan határozott menetet, mint a dehidrogénezési folyamatoknál, lényegesen nehezebb határozott képet kialakítani. Ennek felderítéséhez még további mérések szükségesek.

### III. A kísérleti eredmények értékelése

A hangyasav bomlását fémkatalizátorokon már számos szerző vizsgálta és általában sikerült összefüggést kimutatni az aktiválási energia és a fém elektronszerkezete között [1, 2]. Ezek az összefüggések azonban csak az aktiválási energia és az elektronkoncentráció közti összefüggésre vonatkoztak. A hangyasav bomlását tanulmányozták ugyan oxidokon is, de ezek a vizsgálatok inkább kvalitatív jellegűek voltak, és ha néhány esetben az aktiválási energiákat meg is határozták, ezeknek változását inkább a régi geometriai szemlélet alapján értékelték. Így pl. SCHWAB [3] kísérletei alapján feltételezte,

hogy a hangyasav dehidrogénezési reakciója elsősorban az oxid színe felületén, a dehidratálási reakció pedig a pórusokban játszódik le. A különböző hőmérsékleteken kiégetett titándioxid katalizátoron végzett vizsgálataink összhangban vannak ezekkel a SCHWAB-féle eredményekkel.

Kísérleteink szerint a katalizátor elektronkoncentrációjának megváltoztatása tehát jelentősen befolyásolta a hangyasav bomlás mért aktiválási energiáját. Ismeretes azonban, hogy az aktiválási energia a kémiai reakció



11. ábra

A FERMI-potenciál változása az elektron, ill. defektelektron koncentráció változásával

legfontosabb jellemzője és megváltoztatása egyúttal a mechanizmus megváltozását is jelenti. Ezzel szemben az általunk vizsgált reakciókban nincs okunk és jogunk feltételezni, hogy az elektronkoncentráció megváltozása minden esetben a mechanizmus megváltoztatásával is járna. A kísérleti eredményekből közvetlenül adódó aktiválási energiák ezért csak látszólagos aktiválási energiák, amelyekben több hőmérsékleti tényező együttes hatása rejlik.

A látszólagos aktiválási energiák változásából ugyanis könnyen kiemelhetünk egy tényezőt, ha figyelembe vesszük az elektromos vezetőképesség hőmérsékletfüggését, amely a 6. ábrán is fel van tüntetve. A vezetőképességnek is meghatározott aktiválási energiája van, mert az elektronoknak a vezetési sávba, ill. a defektelektronoknak a vegyértéksávba való bejutása energiát igénylő folyamat. A 11. ábra mutatja félvezető oxidokon az elektronok FERMI-potenciáljának változását idegen anyagok, adalékok beépülésének hatására. A kisebb vegyértékű ion beépítése az *n*-vezető oxidba az elektronok FERMI-potenciálját csökkenti, a nagyobb vegyértékű ion beépítése pedig növeli. Ennek következtében az elektronszám megváltoztatása nemcsak mennyiségileg befolyásolja a katalizátor elektromos tulajdonságait, hanem minőségi változást is eredményez, nevezetesen közben a vezetőképesség hőmérsékleti koeficiense is jelentősen módosul.

A hőmérséklet hatására a katalizált reakciókban tehát nemcsak a kémiai folyamat sebessége növekszik meg saját, valódi aktiválási energiája által megszabott mértékben, hanem megváltozik az elektron, ill. defektelektron koncentráció is, ami pedig a katalizátor felületén a reakcióra alkalmas aktív helyek számának megváltozását jelenti. Nézetünk szerint ez is

egy olyan tényező, melynek befolyása következtében a félvezető katalizátorokon lefolytatott kémiai reakciók sebességéből közvetlenül megállapított aktiválási energiát csak látszólagos értéknek lehet tekinteni, mert részben az elektronok gerjesztéséhez szükséges aktiválási energiát is magában foglalja. Az ARRHENIUS-féle egyenlet tehát a következő tényezőkre bontható:

$$k = Ae^{-E/RT} = Ae^{-(E_a + E_r)/RT} = Ae^{-E_a/RT} \cdot e^{-E_r/RT} = A'e^{-E_r/RT}$$

ahol  $E$  jelenti a mérésekből közvetlenül kapott látszólagos aktiválási energiát,  $E_a$  a félvezetők elektronjainak, vagy defektelektronjainak gerjesztési energiáját,  $E_r$  pedig a sebességmeghatározó elemi kémiai folyamat valódi aktiválási energiáját. Az  $A'$  ebben az esetben már természetesen a hőmérséklettől többé nem független tényező.

A fentiekben a látszólagos aktiválási energiát csak két részletre bontottuk fel annak megfelelően, hogy csak az elektronkoncentráció hőmérsékletfüggését és csak egy, a sebességmeghatározó, elemi folyamat aktiválási energiáját vettük figyelembe. Az elmélet további kiépülése nyilván további finomításokat fog magával hozni és nagyon valószínű, hogy a fenti két aktiválási energia is még további összetevőkre lesz bontható.

Az eddigi irodalomban a kontakt reakciók sebességéből megállapított aktiválási energiákat nem definiálták ilyen határozott szempontok szerint. Majdnem minden közleményben az a kitétel található, hogy a folyamat aktiválási energiája az adalékanyagok beépítésével változik, miközben a reakciótermékekben semmi eltérés nem észlelhető. Kísérleti eredményeink diszkussziójának legfontosabb eredményeül tehát az tekinthető, hogy sikerült a megvizsgált félvezető oxidok katalitikus és elektromos sajátosságai között összefüggést megállapítani, ebből az összefüggésből a folyamat kemizmusára, a kemizorpció sebességmeghatározó jellegére fényt deríteni és egy általánosan elterjedt nézetet a látszólagos aktiválási energiákkal kapcsolatban kiküszöbölni. A nikkeloxid felületén kialakult nikkel aktivitása pedig a hordozó hatás értelmezéséhez szolgáltatott új szempontokat.

### ÖSSZEFOGLALÁS

Általunk módosított SCHWAB-reaktorban megvizsgáltuk néhány félvezető oxid katalitikus sajátosságait és ezeket összevetettük az elektronok vezetőképességére vonatkozó mérési adatokkal. A modellreakcióként felhasznált hangyasav bomlásra vonatkozóan kiderült, hogy a sebességmeghatározó folyamat a szubsztrátum donátor jellegű kemizorpciója a kontakt felületén. Rámutattunk — az eddigi általános gyakorlattal ellentétben —, hogy a mérésekből közvetlenül számított aktiválási energia csak látszólagos érték, amely a kémiai folyamat valódi aktiválási energiája mellett az elektronok gerjesztéséhez szükséges energiákat is magában foglalja.

### IRODALOM

1. G. M. SCHWAB: Z. Elektrochem. **53**, 274 (1949).
2. D. A. DOWDEN, P. W. REYNOLDS: Discuss. Faraday Soc. **8**, 184 (1950).
3. G. M. SCHWAB, E. SCHWAB, AGGALIDIS: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1806 (1949).

## HOZZÁSZÓLÁSOK

SCHAY GÉZA r. tag

Az ismertetett eredmények rendkívül érdekesek és értékesek. Felvetek azonban egy szempontot: az elektronsűrűség és az aktivitás között bizonyára szoros kapcsolat van, de felmerül a kérdés, hogy a felületi vagy a belső elektronkoncentráció számít-e, minthogy a reakció lefutása nyilván ezen a felületi rétegen van korlátozva. A leírt módon történt mérés eredménye az egész massa vezetőképessége és nemcsak a felületé. Fel lehet-e tételezni, hogy olyan összefüggés van a felületi és a belső elektronkoncentráció között, hogy ha a reakció közben a felületen az elektronkoncentráció megváltozik, akkor az egyensúlyba tud jutni a belső koncentrációval?

SZABÓ ZOLTÁN lev. tag

A felületi réteg vezetőképessége a hangyasav hatására kétféleképpen változhat meg. Vagy úgy, mint a nikkeloxidnál, ahol a redukció következtében egy teljesen új fázis, fém-nikkel képződik, amelynek vezetőképessége lényegesen nagyobb, mint a nikkeloxidé. Az ilyen esetben a felületi réteg nem lehet egyensúlyban a belső fázissal.

A másik eset, amikor a hangyasav hatására nem alakul ki új fázis, de ennek ellenére a felület vezetőképessége — a vizsgált hőmérséklettartományban elsősorban csak a felület vezetőképességének megváltozásaival számolhatunk — a redukció következtében nagymértékben módosul, amit a titán-dioxidnál bemutatott 9. ábra is jól szemléltet.

Mindenesetre valószínű, hogy a belső és felületi réteg között a teljes egyensúly még ebben az esetben sem jön létre, de hogy a belső réteg elektromos tulajdonságai hatással vannak a felület elektromos és katalitikus sajátosságaira, azt még a nikkel/nikkeloxid esetében ismertetett eredményeink is bizonyítják.

SCHAY GÉZA r. tag

A kérdést azért tettem fel, mert többen próbálták a félvezetők sáveltételezt alkalmazni a katalízisre, így pl. VOLKENSTEIN. A felületen viszont más a kristályrács felépítése, mint belül; mi garantálja tehát, hogy a félvezetők elmélete a felületre változatlanul is alkalmazható? Nem mutatkozik-e legalább egyes esetekben, hogy különbség van a felület és a belső rész viselkedése között?

SZABÓ ZOLTÁN lev. tag

A katalizátornak az elektromos, valószínűleg a katalitikus tulajdonságai is az elektronok FERMI-potenciáljától függenek. Mivel a FERMI-potenciál a hibahelyekkel érzékenyen befolyásolható, várható — különösen a hangyasavas redukció következtében —, hogy a FERMI-potenciál más a katalizátor felületén, mint a katalizátor belsejében. Ez természetesen azt is jelenti, hogy a felület és a belső rész viselkedése között jelentős különbség van.



162

SZABÓ ZOLTÁN, SOLYMOSI FRIGYES és BATTÁ ISTVÁN: FÉLVEZETŐ OXIDOK

Vezetőképességi méréseink azonban azt is mutatják, hogy az idegen ionoknak levegőn megállapított hatása kvalitatív ugyanaz marad hangyasavgőzben is.

SCHAY GÉZA r. tag

Talán joggal tehető fel, hogy az adalékok hatására a felületi és a belső zónában bekövetkező eltolódások párhuzamosak.

SZABÓ ZOLTÁN lev. tag

Igen.

ERDEY LÁSZLÓ r. tag

Az ismertetett eredményeket nagyon érdekeseknek tartom. Az előadás feldolgozta mindazokat az eredményeket, amelyeket a fém- és ötvözet-katalizátorok felületén lejátszódó reakciókról eddig hallani lehetett. Érdekes, hogy a szubsztrátum adszorpciója révén ki lehetett mutatni a félvezető koncentrációjának változását. Nem remélhető-e, hogy a reakciótermékeket külön-külön megvizsgálva, eltérés mutatkozik a vezetőképességekben? Kellően érzékeny módszerrel dolgozva, ez közvetlen bizonyíték lenne arra, hogy milyen fajta mechanizmust kell feltételezni.

Kérdésem, hogy a reakcióterbe helyezett platina nem befolyásolja-e a folyamat lefutását. Termogravimetriás vizsgálatainkból emlékszem arra, hogy a platina oxigént tud megkötni s ezzel hirtelen fokozni képes a katalitikus hatást.

SZABÓ ZOLTÁN lev. tag

A reakciótermékek hatásának vizsgálata természetesen további értékes adatokat nyújthat, de figyelembe véve, hogy a hangyasav redukáló hatása következtében a katalizátor felülete nagymértékben megváltozik, e mérések kivitelezése és az eredmények értékelése meglehetősen nehézségekbe ütközik. A szerkezeti anyagok által esetleg gyakorolt katalitikus hatást vak kísérletekben ellenőriztük. Ez elenyésző volt.

A vezetőképességi méréseken kívül, a jövőben még a BET felületmeghatározásokat és HALL-effektus méréseket is szeretnénk bevezetni, amelyek újabb adatokat szolgáltathatnak. Röntgenvizsgálataink jelenleg is folyamatban vannak, amelyek jelzik az újabb fázisok kialakulását, természetesen csak akkor, ha mérhető koncentrációban vannak jelen.

SASVÁRI KÁLMÁN

A katalitikus hatás vizsgálatánál lehetett-e észlelni a kristályosodás fokának befolyását? A hőkezelésnél általában kristályosodási folyamat következik be, de a felülethatástól eltekintve is azt venni észre, hogy a katalitikus aktivitás erősen csökken. Ez annak tudható-e be, hogy már nem az amorf, hanem a kristályos állapothoz áll közelebb a katalizátor? Megjelennek-e a jellemző vonalak a röntgenspektrumban?

## SOLYMOSI FRIGYES aspiráns

Röntgenvizsgálatokat az egyes félvezető oxidoknál nem végeztünk, mivel az azonos hőmérsékleten kiégetett, kismennyiségű idegen iont tartalmazó katalizátoroknál ilyen felületi állapotváltozások általában nem jönnek létre. Az égetési hőmérséklet a katalizátor aktivitását és a szelektivitását is lényegesen befolyásolja. A magasabb hőmérsékleten kiégetett katalizátornál előálló aktivitáscsökkenés elsősorban a felület csökkenésével magyarázható, de az aktiválási energia és a szelektivitási tényező változása miatt elképzelhető, hogy más hatások is közrejátszanak.

Legújabb vizsgálataink arra mutatnak, hogy az égetési hőmérséklet hatására előálló szelektivitási változás az elektronelmélettel szintén magyarázható, különösen a titándioxid katalizátor esetében. A magas hőmérsékleten kiégetett titándioxid ugyanis a dehidrogénezési, az alacsony hőmérsékleten égetett titándioxid pedig a dehidratálási reakciót katalizálja. Míg azonban levegőn mindkét katalizátor nagyságrendileg közel azonos vezetőképességgel rendelkezik, hangyasav gőzben jelentős különbség mutatkozik. A magas hőmérsékleten kiégetett titándioxidból hangyasav hatására egy igen jó vezető oxid képződik, az alacsony hőmérsékleten égetett titándioxid vezetőképessége azonban — hangyasav hatására — csak lényegesen kisebb mértékben változik.

ERDEY LÁSZLÓ akadémikusnak az ellenállásmaximumokkal kapcsolatban feltett kérdésére meg szeretném jegyezni, hogy a hangyasav hatására létrejövő ellenállásmaximum csak a titándioxid—krómoxid rendszernél jelentkezett, a többi katalizátorral kapcsolatban végzett vizsgálatainknál egyáltalán nem mutatkozott. Ennek alapján nem valószínű, hogy a titándioxid—krómoxid rendszernél észlelt maximumokat a platina—oxigén zavaró reakció okozná.